

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-121027  
(43)Date of publication of application : 06.05.1997

---

(51)Int.Cl.

H01L 27/04  
H01L 21/822  
C07F 9/00  
C23C 16/40  
H01L 21/31  
H01L 21/316

---

(21)Application number : 08-218781

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 20.08.1996

(72)Inventor : SUZUKI TOSHIYUKI  
KUROKI MASAMI  
NAKAMURA KOICHI

---

(54) MATERIAL FOR TANTALUM OXIDE FILM VAPOR PHASE GROWTH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the generation of particles, improve the smoothness, and realize an easy micro-fabrication in a post-processing by adopting such a material for tantalum oxide film vapor phase growth that comprises high-purity tantalum alkoxide whose chlorine element is less than specific value.

SOLUTION: This material is made of high-purity tantalum alkoxide whose chlorine element is less than 10ppm, and the high-purity tantalum alkoxide is used to form a tantalum oxide film on a substrate. Any alkoxide including chlorine element can be applied to the purification method for obtaining high-purity tantalum alkoxide, however, a tantalum nitride is allowed to react with alcohol and is subjected to dechlorination by using ammonium gas. As a result, the obtained tantalum alkoxide whose chlorine element value is adjusted is preferable.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.11.1999

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3120216

[Date of registration] 20.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection] 11-18982

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection] 30.11.1999

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-121027

(43)公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 27/04			H 01 L 27/04	C
	21/822	9450-4H	C 07 F 9/00	Z
C 07 F 9/00			C 23 C 16/40	
C 23 C 16/40			H 01 L 21/31	B
H 01 L 21/31			21/316	X

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-218781  
 (62)分割の表示 特願平3-334468の分割  
 (22)出願日 平成3年(1991)11月25日

(71)出願人 000231109  
 株式会社ジャパンエナジー  
 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号  
 (72)発明者 鈴木 俊行  
 埼玉県戸田市新曾南三丁目17番35号 株式  
 会社ジャパンエナジー内  
 (72)発明者 黒木 正美  
 埼玉県戸田市新曾南三丁目17番35号 株式  
 会社ジャパンエナジー内  
 (72)発明者 中村 紘一  
 埼玉県戸田市新曾南三丁目17番35号 株式  
 会社ジャパンエナジー内  
 (74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】酸化タンタル膜気相成長用材料

## (57)【要約】

【課題】パーティクルの発生が少なく、平滑性に優れ、後工程での微細加工に支障をきたすことのない酸化タンタル膜の形成材料を提供すること。

【解決手段】塩素元素を10 ppm以下とした高純度タンタルアルコキシドを酸化タンタル膜気相成長用材料とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素元素を10 ppm以下にした高純度タンタルアルコキシドからなる酸化タンタル膜気相成長用材料。

【請求項2】 塩素元素を10 ppm以下にした高純度タンタルアルコキシドを用いて基板表面上に酸化タンタル膜を形成することを特徴とする気相成長法。

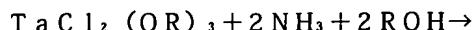
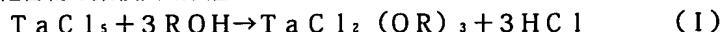
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は集積回路装置等の製造に用いられる高純度タンタルアルコキシドからなる酸化タンタル膜気相成長用材料及びこれを用いた気相成長法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】 タンタル化合物は集積回路装置のキャパ\*



しかし、このような方法で得たタンタルアルコキシド中には微量の塩素元素が残存し、これがタンタルの酸化膜を形成したときに多数のパーティクルを生じ、酸化膜の平滑性を劣化せしめ、後工程における微細加工を困難にさせることが判明した。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記課題を解決するもので、本発明の目的はパーティクルの発生が少なく、平滑性に優れ、後工程での微細加工に支障のないタンタル酸化膜を形成できる高純度タンタルアルコキシドからなる酸化タンタル膜気相成長用材料及びこれを用いた気相成長法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、塩素元素を10 ppm以下にした高純度タンタルアルコキシドからなる酸化タンタル膜気相成長用材料、及び前記高純度タンタルアルコキシドを用いて基板表面上に酸化タンタル膜を形成することからなる気相成長法である。

【0007】 上記本発明の酸化タンタル膜気相成長用材料である高純度タンタルアルコキシドを得るための精製方法は、塩素元素を含有するタンタルアルコキシドであればどのようなものでも適用できるが、特には前述したように塩化タンタルとアルコールとを反応させ、次いでアンモニアガスにより脱塩素する方法で調製されたものが好適である。なお、この発明では上記塩素元素は塩化物、塩素イオン或いは遊離の塩素いずれの形態で存在していても特に支障とならず除去できる。塩素元素を除去するための金属水素化物及び金属水素錯化合物としては、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウム、水素化リチウムアルミニウム、ナトリウム水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、アルミニウムハイドライド

\* シタ等を形成するために用いられている。例えば、タンタルアルコキシド又は塩化タンタルを酸素又はオゾンと、或いは塩化タンタルを亜酸化窒素と混合して、熱CVD法、光CVD法さらにはプラズマ化学反応法等により基板上にタンタルの酸化膜を気相成長させることができている(例えば、特開平2-128460号公報、特開平2-250970号公報)。

【0003】かかる方法において、タンタルアルコキシドは酸素やオゾンの存在下で熱CVDや光CVD等の方法により比較的簡便に基板上に酸化膜を形成でき、特に注目されている。ところで、上記タンタルアルコキシドは、次の式に示したように塩化タンタルとアルコールとを反応させ、ついでアンモニアガスにより脱塩素を行う方法で調製される(次式中、Rはアルキル基を示す)。

## 【0004】



イド、ナトリウムボロハイドライド、リチウムボロハイドライド等を例示できるが、特には水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウム、ナトリウム水素化ビス(2-メトキシエトキシ)アルミニウム等が簡便であり好ましい。この金属水素化物及び金属水素錯化合物の使用量はタンタルアルコキシド中に含まれる塩素元素の量にもよるが、一般に塩素元素の5~30倍モルの範囲で適宜選定して用いると良い。

【0008】 このタンタルアルコキシドの金属水素化物または金属水素錯化合物での処理は、タンタルアルコキシドに上記金属水素化物または金属水素錯化合物を添加し、攪拌混合することにより行うと良い。この場合、タンタルアルコキシド或いは金属水素化物または金属水素錯化合物はそのまま用いることが簡便で好ましいが、これらはベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の有機溶剤に50~70%の濃度に溶解して用いても良い。

【0009】 この金属水素化物または金属水素錯化合物による処理により、塩素元素は好ましくは10 ppm以下とする。すなわち、これはタンタルアルコキシド中に含まれている塩化物、塩素イオン或いは遊離塩素等が塩素元素として10 ppm以下含有することを意味する。

40 この塩素元素を10 ppm以下とすると、熱CVD法や光CVD法等の気相成長法によりタンタルの酸化膜を形成した場合、当該酸化膜上へのパーティクル発生を抑制でき、微細なデバイス形成加工において支障ない鏡面とすることができる。

【0010】 本発明においては、気相成長法により塩素元素を10 ppm以下とした高純度タンタルアルコキシドを用いて基板面にタンタル酸化膜を形成するが、この気相成長法自体は、従来の気相成長法をそのまま使用でき、例えば、上記高純度タンタルアルコキシドを酸素、オゾン或いはこれらを含むアルゴン等の不活性ガスの雰

囲気下に接触させ、熱或いは紫外線等の光により酸化分解し、シリコン等からなる基板上に酸化タンタル膜を形成させる。なお、本発明に用いるタンタルアルコキシドのアルコキシ基としては、特には制限はないが、メトキシ、エトキシ、iso-プロポキシ基等が酸化膜形成が容易であることから特に好ましい。

## 【0011】

## 【実施例】

## 参考例

塩化タンタル (TaCl<sub>5</sub>) 100 g をトルエン 700 ml に分散させ、窒素ガス雰囲気下に、アンモニアガスを 500 ml/min の流量で吹き込みながら、エタノール 240 ml を滴下した。次いで生成した塩化アンモニウムを濾別し、50℃に加熱して、再度アンモニアガスを 500 ml/min の流量で 7 時間吹き込んだ。生成した塩化アンモニウムを濾別し、濾液からトルエン及びエタノールを留去し、次いでこれを減圧蒸留 (140℃, 0.2~0.4 mmHg) し、ペンタエトキシタンタル 9.3 g を得た。この中には塩素元素として 300 ppm が混入していた。

【0012】高純度タンタルアルコキシドの製造例 1  
上記参考例で得られたペンタエトキシタンタル 20 g に水素化リチウム 0.04 g を添加し、150℃の温度で 7 時間攪拌した。次いでエタノールを 0.3 ml 添加して、75℃に加熱し、3 時間攪拌した後、100℃に昇温して、エタノールを留去した。次いで減圧蒸留 (140℃, 0.2~0.4 mmHg) によりペンタエトキシタンタル 1.3 g を回収した。このペンタエトキシタンタル中の塩素元素としては 1 ppm 以下であった。

【0013】高純度タンタルアルコキシドの製造例 2  
上記参考例で得られたペンタエトキシタンタル 2.3 g に水素化カルシウム 0.4 g を添加し、120℃の温度で、5 時間攪拌した。次いでエタノールを 1.1 ml 添加して、65℃に加熱し、5 時間攪拌した後、100℃に昇温して、エタノールを留去した。次いで減圧蒸留 (140℃, 0.2~0.4 mmHg) によりペンタエトキシタンタル 1.5.4 g を回収した。このペンタエトキシタンタル中の塩素元素としては 5.5 ppm であった。

【0014】高純度タンタルアルコキシドの製造例 3  
上記参考例で得られたペンタエトキシタンタル 23.4 g に水素化ナトリウム 0.4 g を添加し、150℃の温度で、5 時間攪拌した。次いでエタノールを 2.0 ml 添加して、65℃に加熱し、5 時間攪拌した後、100℃に昇温して、エタノールを留去した。次いで減圧蒸留

(140℃, 0.2~0.4 mmHg) によりペンタエトキシタンタル 11.3 g を回収した。このペンタエトキシタンタル中の塩素元素としては 1 ppm 以下であった。

## 【0015】高純度タンタルアルコキシドの製造例 4

上記参考例で得られたペンタエトキシタンタル 16.5 g にナトリウム水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウム 1.2 ml を添加し、110℃の温度で、5.5 時間攪拌した。そのまま常圧蒸留し引き続き減圧蒸留 (140℃, 0.2~0.4 mmHg) して、ペンタエトキシタンタル 10.5 g を回収した。このペンタエトキシタンタル中の塩素元素としては 1 ppm 以下であった。

## 【0016】高純度タンタルアルコキシドの製造例 5

上記参考例で得られたペンタエトキシタンタル 25.3 g に水素化リチウムアルミニウム 0.4 g を添加し、95℃の温度で、5 時間攪拌した。次いでエタノールを 1.2 ml 添加して、70℃に加熱し、3 時間攪拌した後、100℃に昇温して、エタノールを留去した。次いで減圧蒸留 (140℃, 0.2~0.4 mmHg) によりペンタエトキシタンタル 16.0 g を回収した。このペンタエトキシタンタル中の塩素元素としては 5.6 ppm であった。

## 【0017】実施例

窒素と酸素との混合ガス (窒素: 0.8 リットル/mi n, 酸素: 0.5 リットル/mi n) 気流中で、基板温度 420℃、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の生成速度約 10 Å/mi n の条件下に熱 CVD 法により、上記高純度タンタルアルコキシドの製造例 1 で得たペンタエトキシタンタルを用いてシリコン基板上にタンタルの酸化膜 (100 Å) を形成した。得られた酸化膜にはパーティクルが 0.05 個/cm<sup>2</sup> 以下であった。一方、参考例で得られた塩素元素として 300 ppm を含有するペンタエトキシタンタルを用いて、同様の方法で酸化膜を形成した結果、この酸化膜にはパーティクルが 10 個/mm<sup>2</sup> であった。

## 【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により酸化タンタル膜気相成長用材料として、タンタルアルコキシド中の微量の塩素元素をさらに低減させ、塩素元素を 10 ppm 以下とした高純度タンタルアルコキシドを用いることによりパーティクルの発生が少なくて平滑性に優れ、後工程での微細加工に支障のないタンタル酸化膜を形成でき、集積回路装置等を製造するために極めて有用である。

(4)

特開平9-121027

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H 01 L 21/316

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所